

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/008860 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 43/653,  
C07D 249/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007473

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Juli 2003 (10.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 33 171.5 22. Juli 2002 (22.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-No-  
bel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

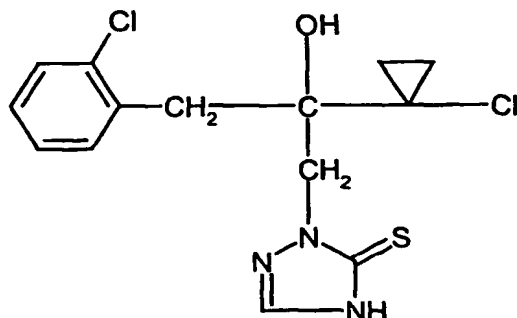
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEIDEL, Erika  
[DE/DE]; Quirrenbacher Str. 41, 53639 Königswinter  
(DE). VERMEER, Ronald [NL/DE]; Eulenkamp 1,  
51371 Leverkusen (DE). HASENACK, Karin [DE/DE];  
Ehrenberg 81, 58332 Schwelm (DE). OLENIK, Britta  
[DE/DE]; Birkenstr. 30, 46242 Bottrop (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AG;  
Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen  
(DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CRYSTAL MODIFICATION II OF 2-[2-(1-CHLORO-CYCLOPROPYL)-3-(2-CHLOROPHENYL)-2-HY-  
DROXY-PROPYL]-2,4-DIHYDRO-3H-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIONS(54) Bezeichnung: KRISTALLMODIFIKATION II DES 2-[2-(1-CHLOR-CYCLOPROPYL)-3-(2-CHLORPHENYL)-2-HY-  
DROXY-PROPYL]-2,4-DIHYDRO-3H-1,2,4-TRIAZOL-3-THIONS

(A)

(57) Abstract: The invention  
relates to the crystal modification  
II of 2-[2-(1-chloro-cyclo-  
propyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hy-  
droxy-propyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-tri-  
azole-3-thions of formula (A), to a  
method for their production and to  
their use for controlling undesired  
micro-organisms.

(57) Zusammenfassung:  
Kristallmodifikation II des  
2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlor-  
phenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihy-

dro-3H-1,2,4-triazol-3-thions der Formel (A), ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von  
unerwünschten Mikroorganismen.



- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Kristallmodifikation II des 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thions**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Kristallmodifikation II des 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thions, ein Verfahren zur Herstellung dieser Substanz sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

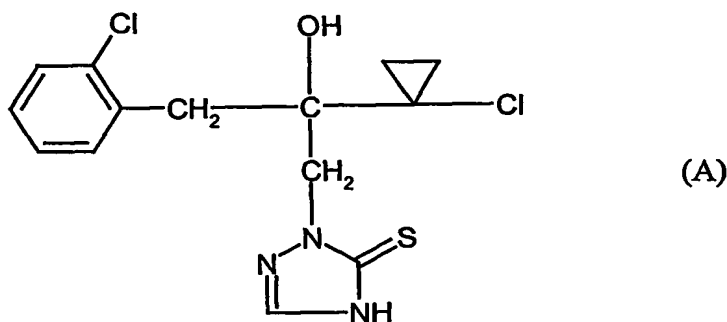
10 Das 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion und dessen Einsatz als Mikrobizid, insbesondere als Fungizid, ist bereits bekannt (vgl. WO 96-16 048). Ebenso ist bekannt, dass sich diese Substanz herstellen lässt, indem man 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol entweder (a) mit Schwefel in Gegenwart von  
15 N-Methyl-pyrrolidon bei Temperaturen von etwa 200°C behandelt oder (b) zunächst mit n-Butyl-lithium in Gegenwart von Hexan und dann mit Schwefel in Gegenwart von Tetrahydrofuran umsetzt (vgl. WO 96-16 048). Wie sich jetzt gezeigt hat, kann der Wirkstoff in zwei verschiedenen Kristallmodifikationen anfallen, von denen die Modifikation I bei Raumtemperatur metastabil und die Modifikation II bei  
20 Raumtemperatur thermodynamisch stabil ist.

Das Auftreten von Wirkstoffen in verschiedenen Kristallformen (=Polymorphie) ist sowohl für die Ausarbeitung von Herstellungsverfahren als auch für die Entwicklung von Formulierungen von großer Bedeutung. So unterscheiden sich die verschiedenen  
25 Modifikationen einer chemischen Verbindung neben dem Aussehen (Kristallhabitus) und der Härte auch in zahlreichen weiteren physiko-chemischen Eigenschaften. Dabei können Unterschiede bezüglich der Stabilität, der Löslichkeit, der Hygroskopizität, des Schmelzpunktes, der Feststoffdichte und der Fließfähigkeit einen starken Einfluss auf die Qualität und die Wirksamkeit von Pflanzenbehandlungsmitteln ausüben. Es ist bisher nicht möglich, das Auftreten und die Anzahl von Kristallmodifi-  
30 kationen einschließlich ihrer physiko-chemischen Eigenschaften vorherzusagen. Vor

allein die thermodynamische Stabilität und auch das unterschiedliche Verhalten nach Darreichung in lebenden Organismen lassen sich nicht im Voraus bestimmen.

Es ist allgemein bekannt, dass die verschiedenen Modifikationen einer Substanz  
monotrop oder enantiotrop vorliegen können. Im Fall der monotropen Polymorphie  
kann eine Kristallform über den gesamten Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt  
die thermodynamisch stabile Phase darstellen, wohingegen bei enantiotropen Systemen  
ein Umwandlungspunkt existiert, bei dem sich das Stabilitätsverhältnis umkehrt.  
Es ist nicht möglich, das Stabilitätsverhältnis insbesondere die Existenz und die Lage  
eines solchen Umwandlungspunktes vorherzusagen. Ein aktueller Überblick über den  
Stand des Wissens zu diesen prinzipiellen thermodynamischen Verhältnissen ist in  
Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 3440-3461 gegeben.

Es wurde nun die Kristallmodifikation II des 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thions der Formel



gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich die Kristallmodifikation II des 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thions der Formel (A) dadurch herstellen lässt, dass man die Kristallmodifikation I dieser Substanz in Gegenwart von

- Wasser und/oder

- einem oder mehreren aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder
- einem oder mehreren Dialkylketonen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil und/oder
- 5 • einem oder mehreren Alkylcarbonsäure-alkylestern mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil

bei Temperaturen zwischen 0°C und 90°C behandelt.

10 Schließlich wurde gefunden, dass sich die Kristallmodifikation II des 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thions der Formel (A) sehr gut zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, insbesondere Pilzen, verwenden lässt.

15 Metastabile Kristallmodifikationen weisen gegenüber den entsprechenden thermodynamisch stabilen Modifikationen generell Nachteile auf. So kann eine metastabile Modifikation den Herstellungsprozess sowie die Stabilität des Wirkstoffes oder seiner Formulierungen beim Transport oder während der Lagerung negativ beeinflussen. Zum Beispiel ist aus J. Pharm. Sci. 1969, 58, 911 bekannt, dass beim Einsatz  
20 einer thermodynamisch metastabilen Kristallform bei der Herstellung oder Lagerung eine teilweise oder vollständige Umwandlung in eine andere polymorphe Form stattfinden kann. Dies führt zu unerwünschtem Kristallwachstum (Rekristallisationen), Veränderungen in der Bioverfügbarkeit, Verbackung oder Agglomeration, wobei die Umwandlung spontan oder über einen längeren Zeitraum erfolgen kann und nicht  
25 vorhersehbar ist.

Die metastabile Modifikation I des 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thions weist ebenfalls für die Praxis ungünstige physiko-chemische Eigenschaften auf. Demgegenüber zeichnet sich die  
30 erfindungsgemäße Modifikation II dadurch aus, dass sie thermodynamisch stabil ist und sowohl ihre Herstellung als auch ihre Lagerung als Substanz oder in Form von

Formulierungen, insbesondere Suspensionskonzentraten, keinerlei Probleme bereitet. Die Existenz der erfindungsgemäßen Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) ist unerwartet, denn aufgrund des vorbekannten Standes der Technik ließ sich ihr Auftreten nicht vorhersagen.

5

Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) ist unterhalb von 90°C bei einem Druck von 1013 mbar stabil. Sie zeigt einen Schmelzpunkt von 138,3°C und kann durch Raman-Spektroskopie charakterisiert werden.

10

Abbildung 1 zeigt ein Raman-Spektrum der Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A). Die Werte der Peakmaxima sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

15

**Tabelle 1**

Wellenzahlen der Banden in Raman-Spektren von Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A)

Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]
3220	1375	1101	876
3151	1351	1065	869
3063	1339	1052	849
3016	1324	1038	822
2927	1290	1032	796
1542	1220	1001	782
1476	1204	963	759
1455	1184	954	752
1445	1169	922	748
1424	1137	912	725
1407	1123	889	680

20

Abbildung 2 zeigt die aus einer Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse ermittelte Kristallstruktur der Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A). Die wichtigsten Parameter, welche die Kristallstruktur eindeutig charakterisieren, sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

5

**Tabelle 2**

Bindungslängen und Winkel in Kristallen der Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A)

10

Bindung	Länge [Å]
N(1)-C(5)	1,350 (3)
N(1)-C(6)	1,454 (3)
C(3)-N(4)	1,360 (3)
S(5)-C(5)	1,689 (2)
O(7)-C(7)	1,433 (3)
C(7)-C(8)	1,539 (3)
C(9)-C(14)	1,393 (4)
Cl(10)-C(10)	1,743 (3)
C(11)-C(12)	1,384 (4)
C(13)-C(14)	1,391 (4)
C(15)-C(16)	1,490 (4)
C(16)-C(17)	1,521 (4)
N(1)-N(2)	1,377 (3)
N(2)-C(3)	1,301 (4)
N(4)-C(5)	1,361 (3)
C(6)-C(7)	1,533 (3)
C(7)-C(15)	1,536 (3)
C(8)-C(9)	1,515 (3)
C(9)-C(10)	1,395 (4)

Bindungen	Winkel [°]
C(5)-N(1)-N(2)	112,8 (2)
N(2)-N(1)-C(6)	120,6 (2)
N(2)-C(3)-N(4)	111,9 (2)
N(1)-C(5)-N(4)	103,6 (2)
N(4)-C(5)-S(5)	127,8 (2)
O(7)-C(7)-C(6)	104,8 (2)
C(6)-C(7)-C(15)	113,6 (2)
C(6)-C(7)-C(8)	109,9 (2)
C(9)-C(8)-C(7)	117,2 (2)
C(14)-C(9)-C(8)	119,6 (2)
C(11)-C(10)-C(9)	122,4 (2)
C(9)-C(10)-Cl(10)	120,1 (3)
C(13)-C(12)-C(11)	119,9 (3)
C(13)-C(14)-C(9)	121,9 (3)
C(16)-C(15)-C(7)	123,2 (2)
C(16)-C(15)-Cl(15)	115,7 (2)
C(7)-C(15)-Cl(15)	112,2 (2)
C(15)-C(17)-C(16)	59,0 (2)
C(5)-N(1)-C(6)	126,6 (2)

**Tabelle 2** (Fortsetzung)

Bindung	Länge [Å]
C(10)-C(11)	1,382 (4)
C(12)-C(13)	1,379 (5)
Cl(15)-C(15)	1,773 (3)
C(15)-C(17)	1,503 (4)

Bindungen	Winkel [°]
C(3)-N(2)-N(1)	103,5 (2)
C(3)-N(4)-C(5)	108,2 (2)
N(1)-C(5)-S(5)	128,5 (2)
N(1)-C(6)-C(7)	113,3 (2)
O(7)-C(7)-C(15)	108,9 (2)
O(7)-C(7)-C(8)	111,7 (2)
C(15)-C(7)-C(8)	108,1 (2)
C(14)-C(9)-C(10)	116,5 (2)
C(10)-C(9)-C(8)	123,9 (2)
C(11)-C(10)-Cl(10)	117,4 (2)
C(10)-C(11)-C(12)	119,5 (3)
C(12)-C(13)-C(14)	119,8 (3)
C(16)-C(15)-C(17)	61,1 (2)
C(17)-C(15)-C(7)	120,6 (2)
C(17)-C(15)-Cl(15)	115,1 (2)
C(15)-C(16)-C(17)	59,9 (2)

5 **Abbildung 3** zeigt die aus einer Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse ermittelte Kristallpackung der Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A). Die wichtigsten Parameter, welche die Kristallpackung eindeutig charakterisieren, sind in der folgenden Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 3**

10

Kristallographische Daten der Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) (Kristallpackung)



<b>Symmetriotyp</b>	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P2 <sub>1</sub> /n
<b>Dimensionen</b>	a = 9.8927(8) Å      α = 90° b = 9.5635 (8) Å      β = 92,651 (6)° c = 16.4448 (10) Å      γ = 90°
<b>Volumen</b>	1554.2(2) Å <sup>3</sup>
<b>Koordinate Z</b>	4
<b>Dichte (rechnerisch)</b>	1,471 Mg/m <sup>3</sup>

Die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Substanz als Ausgangsmaterial benötigte Kristallmodifikation I des Triazol-Derivates der Formel (A) ist bekannt  
5 (vgl. WO 96-16 048). Sie weist einen Schmelzpunkt von 140,3°C auf und kann durch Raman-Spektroskopie charakterisiert werden.

Abbildung 4 zeigt ein Raman-Spektrum der Kristallmodifikation I des Triazol-Derivates der Formel (A). Die Werte der Peakmaxima sind in der folgenden Tabelle 4 aufgeführt.  
10

#### Tabelle 4

Wellenzahlen der Banden in Raman-Spektren von Kristallmodifikation I des Triazol-Derivates der Formel (A)  
15

Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]
3312	1424	1133	947
3134	1406	1094	913
3070	1388	1066	868
3014	1346	1061	818
2936	1341	1053	779
1559	1291	1036	755
1488	1270	1032	748
1475	1218	1001	728
1437	1172	972	678

In der folgenden Tabelle 5 sind die Feststoffdichten der Kristallmodifikationen I und II des Triazol-Derivates der Formel (A) gegenüber gestellt.

5

#### **Tabelle 5**

Feststoffdichten von Kristallmodifikationen

Polymorph	Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]
(Modifikation I), experimentell	1,39
(Modifikation I), berechnet aus EKS	1,432
(Modifikation II), experimentell	1,43
(Modifikation II), berechnet aus EKS	1,471

10

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde eine DSC Pyris 1 der Fa. Perkin Elmer verwendet. Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>. Die Angaben der Schmelzpunkte beziehen sich in jedem Fall auf das Peakmaximum unter den angegebenen Bedingungen. Die Raman-Spektren der Kristallmodifikationen wurden mit einem RFS 100/S FT-Raman der Fa. Bruker erstellt (128 Scans pro Messung). Die Feststoffdichte wurde experimentell nach der Dichtebestimmungsmethode SOP 5024 mit dem Ultrapyknometer 1000 T der Fa. Quanta-

15

Chrome bestimmt bzw. theoretisch aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse (EKS) ermittelt. Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurde ein P4RA-Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens mit Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler und Tieftemperaturanlage verwendet. Die Messung erfolgte mit Molybdänstrahlung einer Wellenlänge von 0,71073 (MoK $\alpha$ ).

Die zuvor angegebenen Messwerte lassen erkennen, dass sich die Kristallmodifikationen I und II des Triazol-Derivates der Formel (A) über den klar unterscheidbaren Schmelzpunkt hinaus auch über das jeweilige Raman-Spektrum sowie über die Feststoffdichte eindeutig charakterisieren lassen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Verdünnungsmittel vorzugsweise Wasser, Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Aceton, 2-Butanon und Ethylacetat in Frage. Dabei können die Solventien sowohl einzeln als auch in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 90°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 80°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet man im Allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im Allgemeinen so vor, dass man die jeweils gewünschte Menge an Kristallmodifikation I des Triazol-Derivates der Formel (A) in dem jeweiligen Verdünnungsmittel suspendiert oder löst und dann bei der jeweils gewünschten Temperatur bis zur Umwandlung in die Kristallmodifikation II rührt. Die Reaktionsdauer hängt dabei sowohl von der Reaktionstemperatur als auch vom Verdünnungsmittel ab. Außerdem hängt die

Umwandlungsgeschwindigkeit davon ab, ob Impfkristalle der Kristallmodifikation II vorhanden sind. Arbeitet man bei höheren Temperaturen, so vollzieht sich die Umwandlung schneller als bei tiefen Temperaturen. Verwendet man ein Solvens, in dem sich die Kristallmodifikation I des Triazol-Derivates der Formel (A) vollständig löst, so verläuft die Umwandlung in die Kristallmodifikation II schneller als beim Einsatz von Suspensionen, in denen das Ausgangsprodukt gar nicht oder nur zu einem geringen Teil gelöst ist. Ebenso wird die Umwandlung von der Kristallmodifikation I in die Kristallmodifikation II durch die Anwesenheit von Impfkristallen der Kristallmodifikation II beschleunigt.

Im Allgemeinen kann die Umwandlung von Kristallen der Modifikation I in die Modifikation II bei erhöhter Temperatur durch Kühlungskristallisation zur Raumtemperatur ohne die Verwendung von Impfkristallen direkt erzielt werden. Für die Umwandlung einer Suspension von Kristallen der Modifikation I in die Modifikation II wird ohne die Verwendung von Impfkristallen ein Zeitraum von 7 bis 14 Tagen benötigt. Werden bei der Umwandlung einer Suspension von Kristallen der Modifikation I in die Modifikation II hingegen Impfkristalle der Modifikation II hinzugefügt, so ist im Allgemeinen eine Behandlungsdauer von 24 bis 48 Stunden ausreichend, um eine quantitative Umwandlung in die Kristallmodifikation II zu erreichen. Eine Verlängerung der Behandlungsdauer ist jeweils möglich, ohne dass sich dabei wieder Kristallmodifikation I bildet.

Die Isolierung der Kristalle der Modifikation II erfolgt jeweils nach üblichen Methoden. Liegt eine Suspension vor, so geht man im Allgemeinen so vor, dass man die Kristalle der Modifikation II abfiltriert und trocknet.

Wenn bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Umwandlung in die Kristallmodifikation II nicht quantitativ vorgenommen wird, so erhält man Gemische von Kristallen der Modifikationen I und II. Da die Kristallmodifikation I jedoch thermodynamisch weniger stabil ist als die Modifikation II, sollte der erfindungsgemäße Wirkstoff jedoch nur einen geringen Anteil an Kristallmodifikation I

enthalten. In den erfindungsgemäßen Produkten sind im Allgemeinen weniger als 10 Gew.-% an Kristallmodifikation I, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% an Kristallmodifikation I vorhanden.

5 Aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität eignet sich die erfindungsgemäße Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) sehr gut zur Herstellung von Formulierungen, und zwar auch dann, wenn der Wirkstoff nach der Herstellung der Formulierung nicht mehr in kristalliner Form, sondern in Lösung vorliegt. Vor-  
10 teilhaft ist insbesondere, dass die Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) jeweils quantitativ in die gewünschte Formulierung überführt wird. Das Risiko einer Fehldosierung bedingt durch Agglomeration und/oder Sedimentation wird dadurch entscheidend herabgesetzt.

15 Der erfindungsgemäße Wirkstoff, also das Triazol-Derivat der Formel (A) in der Kristallmodifikation II, weist eine hervorragende mikrobizide Wirkung auf und kann zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

20 Mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff können Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen  
25 dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper,  
30 Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den

Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

5 Die Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

10 Im Materialschutz lässt sich der erfindungsgemäße Stoff zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

15 Die Kristallmodifikation des Triazol-Derivates der Formel (A) kann in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

20 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffes mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser  
25 als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B.  
30 Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon,

stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablauge und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann als solcher oder in seinen Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder  
5 Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

10 **Fungizide:**

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

15 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

20 Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

25 Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

30 Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,



- Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Fluoxastrobin,
- Guazatin,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,
- Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
- Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,
- Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,
- Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxifen

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine

5

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

10

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

15

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705,

20

OK-8801,

$\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

25

$\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -fluor-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

$\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

30

$\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

(E)- $\alpha$ -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

5 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

10

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

15

1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,

1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

20

2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,

2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,

25

2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,

30

2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,

2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,

5 2-Aminobutan,

2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,

2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,

10

2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,

2-Phenylphenol(OPP),

15

3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,

3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,

3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,

20

3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,

4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,

25

4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,

8-Hydroxychinolinsulfat,

9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,

30

bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,

cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,

cis-4-[3-[4(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-  
5 hydrochlorid,

Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,

Kaliumhydrogencarbonat,

10 Methantetrathiol-Natriumsalz,

Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,

15 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,

Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,

20 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,

N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,

25 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

30 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,

N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

5

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

10

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

15

4-[(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

**Bakterizide:**

20

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

**Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

25

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

30

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb,

Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

5 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin,  
10 Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

15 Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate,  
20 Fipronil, Fluazuron, Flubrocycithrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

25 Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

30 Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

5 Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae,  
Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl,  
Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin,  
Milbemycin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

10 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,  
Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,  
Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat,  
15 Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion,  
Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

20 Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

25 Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,  
Tefluthrin, Temephos, Temvinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Theta-  
cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam  
hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,  
Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon,  
Triflumuron, Trimethacarb,

30

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii



YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

5

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-  
furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

10

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-  
imin

2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

15

2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

20

2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

3-Methylphenyl-propylcarbamate

4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol

25

4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-  
3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-  
pyridazinon

30

4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon

*Bacillus thuringiensis* strain EG-2348

5 Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid]

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-  
ester

10 [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat

15 N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-  
1-carboxamid

20 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

25 N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

30

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Darüber hinaus weist der erfindungsgemäße Wirkstoff auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Er besitzt ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie *Microsporon canis* und *audouinii*. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Der Wirkstoff kann als solcher, in Form seiner Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, den Wirkstoff nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Wie bereits oben erwähnt, können mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden

gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

5 Besonders bevorzugt werden Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

10

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung des erfindungsgemäß verwendbaren Stoffes, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

20

Zu den bevorzugt zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte.

25

30

Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente

- (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").
- 5

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff oder dessen Mischungen behandelt werden.

- 10 Die Herstellung der Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

## Herstellungsbeispiele

### Beispiel 1

- 5 5 g des Triazol-Derivates der Formel (A) in der Kristallmodifikation I werden in 50 g Methanol suspendiert. Die Suspension wird so lange auf 60°C erwärmt und gerührt, bis sich die Kristalle der Modifikation I vollständig gelöst haben. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fällt ein kristallines Produkt aus, das abfiltriert und bei Temperaturen unterhalb von 60°C getrocknet wird. Man erhält auf diese
- 10 Weise 4 g an Triazol-Derivat der Formel (A) in der Kristallmodifikation II. Das Produkt zeigt im Raman-Spektrum Peakmaxima bei den in Tabelle 1 angegebenen Wellenzahlen.
- Schmelzpunkt: 140,0°C (Peakmaximum)

### 15 Beispiel 2

- 5 g des Triazol-Derivates der Formel (A) in der Kristallmodifikation I werden in 40 g Aceton suspendiert. Die Suspension wird so lange auf 50°C erwärmt und gerührt, bis sich die Kristalle der Modifikation I vollständig gelöst haben. Anschließend wird auf
- 20 Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fällt ein kristallines Produkt aus, das abfiltriert und bei Temperaturen unterhalb von 60°C getrocknet wird. Man erhält auf diese Weise 3 g an Triazol-Derivat der Formel (A) in der Kristallmodifikation II. Das Produkt zeigt im Raman-Spektrum Peakmaxima bei den in Tabelle 1 angegebenen Wellenzahlen.
- 25 Schmelzpunkt: 138,6°C (Peakmaximum)

### Beispiel 3

- 5 g des Triazol-Derivates der Formel (A) in der Kristallmodifikation I werden in 40 g
- 30 Ethylacetat suspendiert. Die Suspension wird so lange auf 70°C erwärmt und gerührt, bis sich die Kristalle der Modifikation I vollständig gelöst haben. Anschließend wird

auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fällt ein kristallines Produkt aus, das abfiltriert und bei Temperaturen unterhalb von 60°C getrocknet wird. Man erhält auf diese Weise 3 g an Triazol-Derivat der Formel (A) in der Kristallmodifikation II. Das Produkt zeigt im Raman-Spektrum Peakmaxima bei den in Tabelle 1 angegebenen Wellenzahlen.

Schmelzpunkt: 138,7°C (Peakmaximum)

#### Beispiel 4

- 5 g des Triazol-Derivates der Formel (A) in der Kristallmodifikation I werden in 100 g destilliertem Wasser suspendiert. Die Suspension wird 2 Wochen bei 80°C gerührt. Danach wird das enthaltene kristalline Produkt abfiltriert und bei Temperaturen unterhalb von 60°C getrocknet. Man erhält auf diese Weise 4 g an Triazol-Derivat der Formel (A) in der Kristallmodifikation II. Das Produkt zeigt im Raman-Spektrum Peakmaxima bei den in Tabelle 1 angegebenen Wellenzahlen.
- Schmelzpunkt: 138,4°C (Peakmaximum)

#### Vergleichsbeispiel A

- Ein Gemisch aus 3,12 g (10 mmol) 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol und 45 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei -20°C mit 8,4 ml (21 mmol) n-Butyl-lithium in Hexan versetzt und 30 Minuten bei 0°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf -70°C abgekühlt, mit 0,32 g (10 mMol) Schwefel-Pulver versetzt und 30 Minuten bei -70°C gerührt. Es wird auf -10°C erwärmt, mit Eiswasser versetzt und durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Man extrahiert mehrfach mit Essigsäureethylester, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Man erhält auf diese Weise 3,2 g (93 % der Theorie) an 2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-mercapto-1,2,4-triazol-



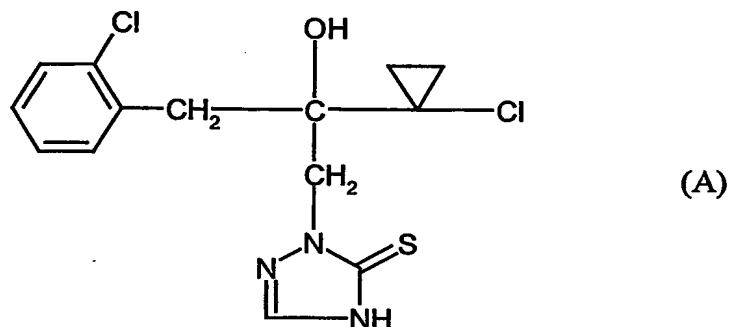
1-yl)-propan-2-ol in der Kristallmodifikation I. Das Produkt zeigt im Raman-Spektrum Peakmaxima bei den in Tabelle 4 angegebenen Wellenzahlen.

Schmelzpunkt: 139,3°C

**Patentansprüche**

1. Kristallmodifikation II des 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxy-propyl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thions der Formel

5



gekennzeichnet durch

- a) Peakmaxima im Raman-Spektrum bei den folgenden Wellenzahlen [in  $\text{cm}^{-1}$ ]

10

3220	1375	1101	876
3151	1351	1065	869
3063	1339	1052	849
3016	1324	1038	822
2927	1290	1032	796
1542	1220	1001	782
1476	1204	963	759
1455	1184	954	752
1445	1169	922	748
1424	1137	912	725
1407	1123	889	680

b) die folgenden Bindungslängen [in Å] und Bindungswinkel [in °]

Bindung	Länge [Å]
N(1)-C(5)	1,350 (3)
N(1)-C(6)	1,454 (3)
C(3)-N(4)	1,360 (3)
S(5)-C(5)	1,689 (2)
O(7)-C(7)	1,433 (3)
C(7)-C(8)	1,539 (3)
C(9)-C(14)	1,393 (4)
Cl(10)-C(10)	1,743 (3)
C(11)-C(12)	1,384 (4)
C(13)-C(14)	1,391 (4)
C(15)-C(16)	1,490 (4)
C(16)-C(17)	1,521 (4)
N(1)-N(2)	1,377 (3)
N(2)-C(3)	1,301 (4)
N(4)-C(5)	1,361 (3)
C(6)-C(7)	1,533 (3)
C(7)-C(15)	1,536 (3)
C(8)-C(9)	1,515 (3)
C(9)-C(10)	1,395 (4)
C(10)-C(11)	1,382 (4)
C(12)-C(13)	1,379 (5)
Cl(15)-C(15)	1,773 (3)
C(15)-C(17)	1,503 (4)

Bindungen	Winkel [°]
C(5)-N(1)-N(2)	112,8 (2)
N(2)-N(1)-C(6)	120,6 (2)
N(2)-C(3)-N(4)	111,9 (2)
N(1)-C(5)-N(4)	103,6 (2)
N(4)-C(5)-S(5)	127,8 (2)
O(7)-C(7)-C(6)	104,8 (2)
C(6)-C(7)-C(15)	113,6 (2)
C(6)-C(7)-C(8)	109,9 (2)
C(9)-C(8)-C(7)	117,2 (2)
C(14)-C(9)-C(8)	119,6 (2)
C(11)-C(10)-C(9)	122,4 (2)
C(9)-C(10)-Cl(10)	120,1 (3)
C(13)-C(12)-C(11)	119,9 (3)
C(13)-C(14)-C(9)	121,9 (3)
C(16)-C(15)-C(7)	123,2 (2)
C(16)-C(15)-Cl(15)	115,7 (2)
C(7)-C(15)-Cl(15)	112,2 (2)
C(15)-C(17)-C(16)	59,0 (2)
C(5)-N(1)-C(6)	126,6 (2)
C(3)-N(2)-N(1)	103,5 (2)
C(3)-N(4)-C(5)	108,2 (2)
N(1)-C(5)-S(5)	128,5 (2)
N(1)-C(6)-C(7)	113,3 (2)
O(7)-C(7)-C(15)	108,9 (2)
O(7)-C(7)-C(8)	111,7 (2)
C(15)-C(7)-C(8)	108,1 (2)
C(14)-C(9)-C(10)	116,5 (2)
C(10)-C(9)-C(8)	123,9 (2)
C(11)-C(10)-Cl(10)	117,4 (2)
C(10)-C(11)-C(12)	119,5 (3)
C(12)-C(13)-C(14)	119,8 (3)
C(16)-C(15)-C(17)	61,1 (2)
C(17)-C(15)-C(7)	120,6 (2)
C(17)-C(15)-Cl(15)	115,1 (2)
C(15)-C(16)-C(17)	59,9 (2)

c) eine Elementarzelle mit folgenden Dimensionen

$$\begin{array}{ll} a = 9.8927(8) \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 9.5635(8) \text{ \AA} & \beta = 92,651(6)^\circ \\ c = 16.4448(10) \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

d) einem Schmelzpunkt von 138,3°C

und

e) einer Feststoffdichte von 1,471 Mg/m<sup>3</sup>.

2. Verfahren zur Herstellung der Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kristallmodifikation I dieser Substanz in Gegenwart von

- Wasser und/oder
- einem oder mehreren aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder
- einem oder mehreren Dialkylketonen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil und/oder
- einem oder mehreren Alkylcarbonsäure-alkylestern mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil

bei Temperaturen zwischen 0°C und 90°C behandelt.

3. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Triazol-Derivat der Formel (A) gemäß Anspruch 1 in der Kristallmodifikation II neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

4. Verwendung von Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.
- 5 5. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Kristallmodifikation II des Triazol-Derivates der Formel (A) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

Abbildung 1

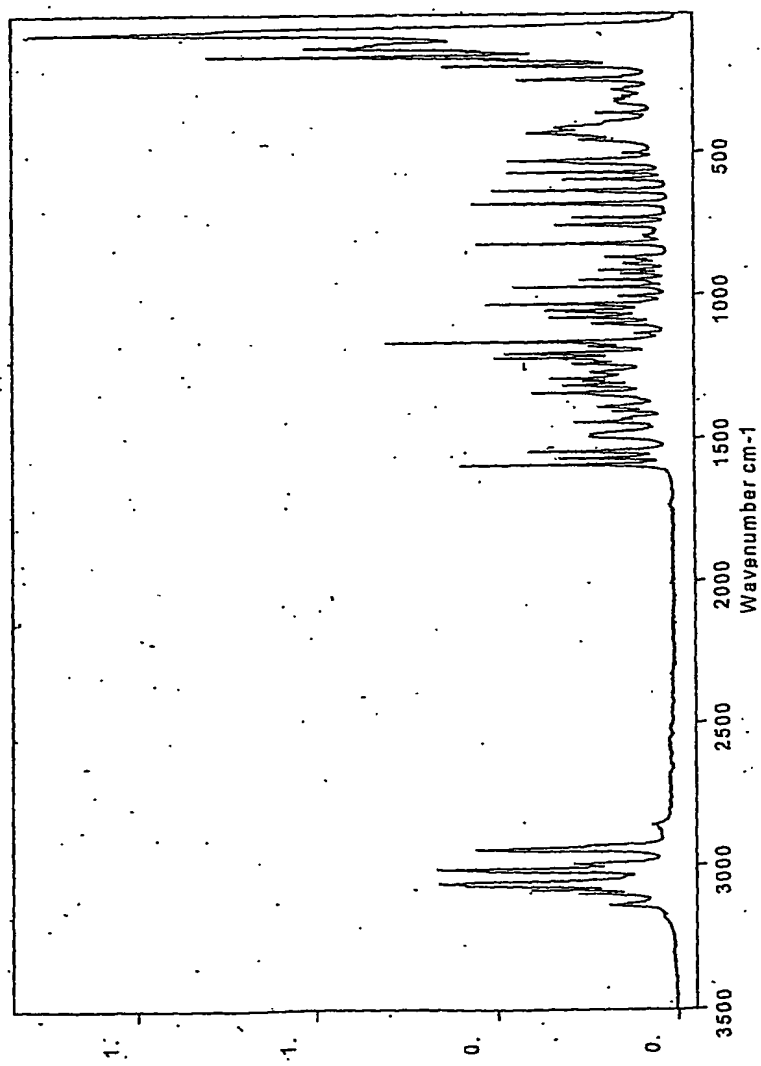


Abbildung 2

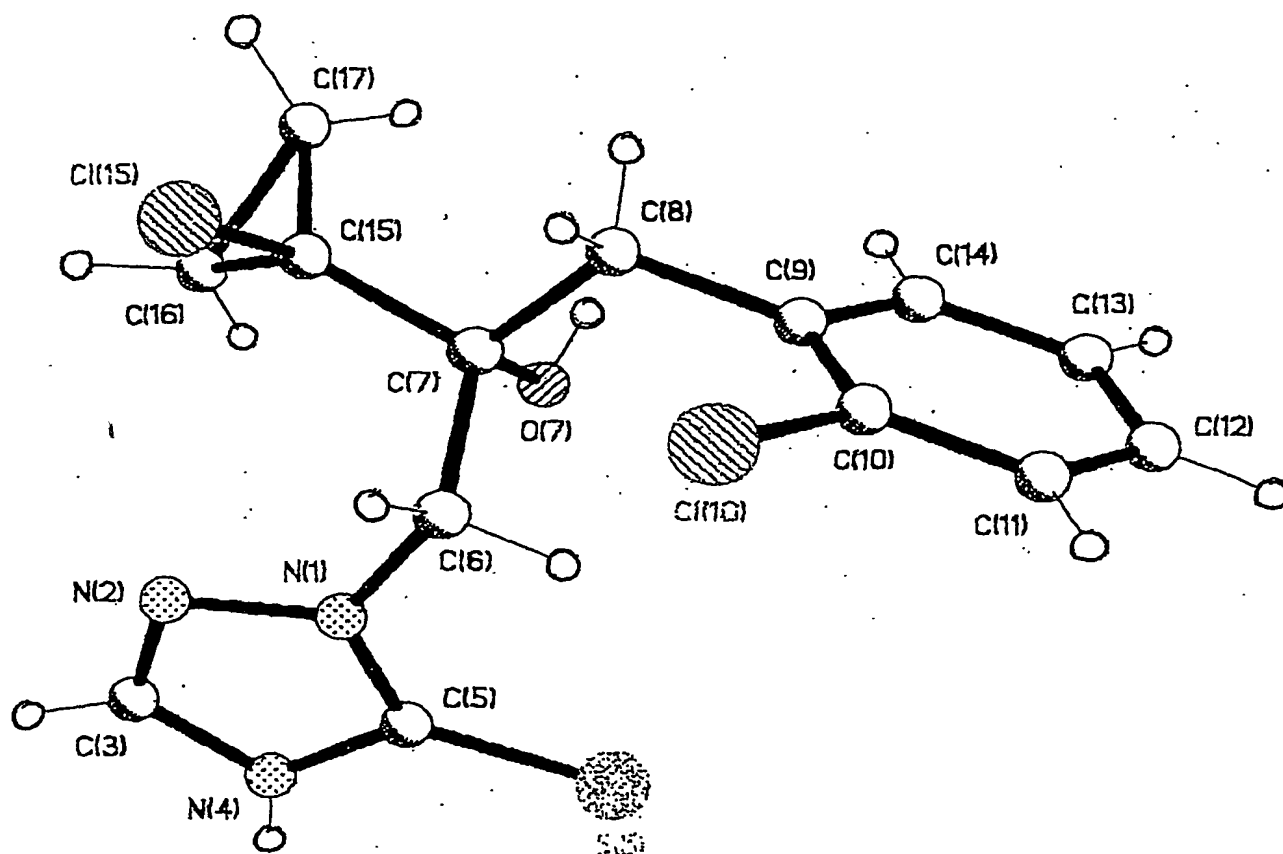


Abbildung 3

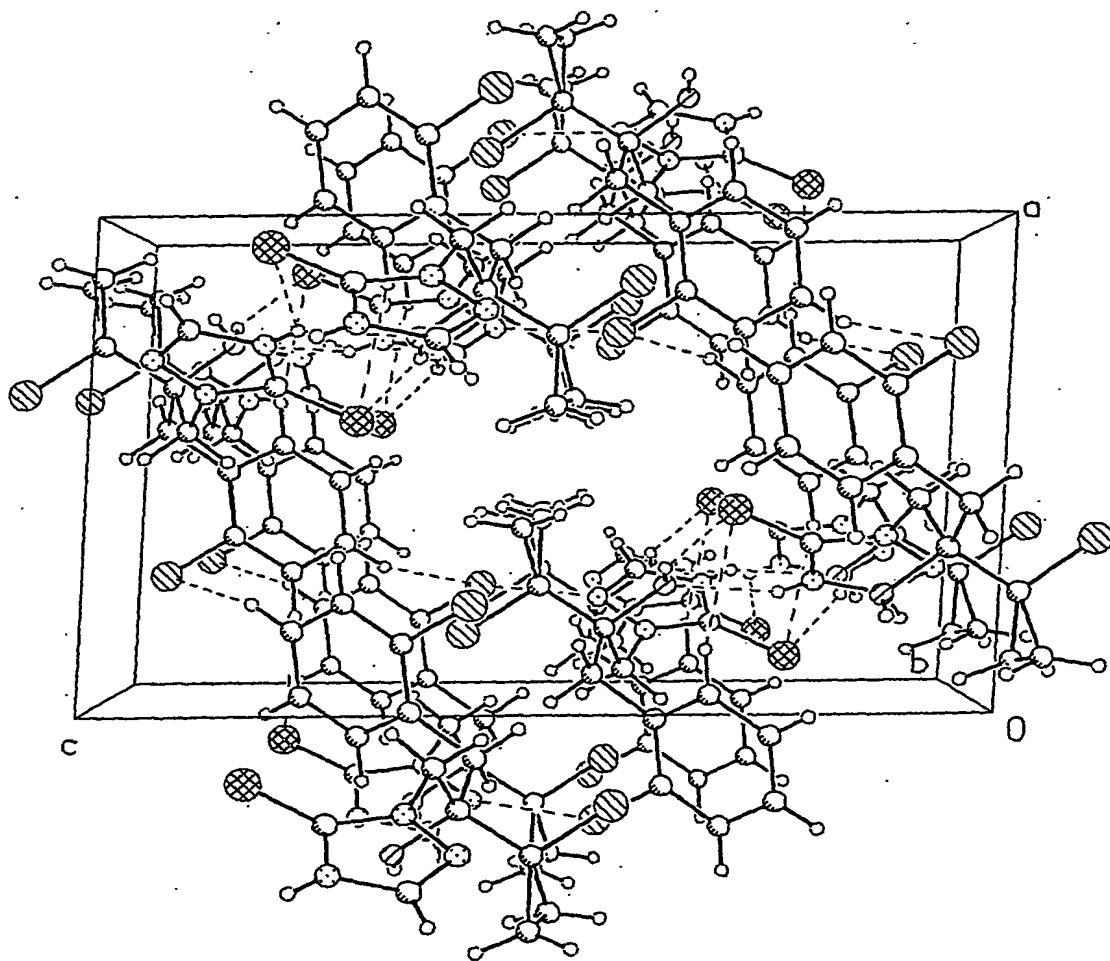
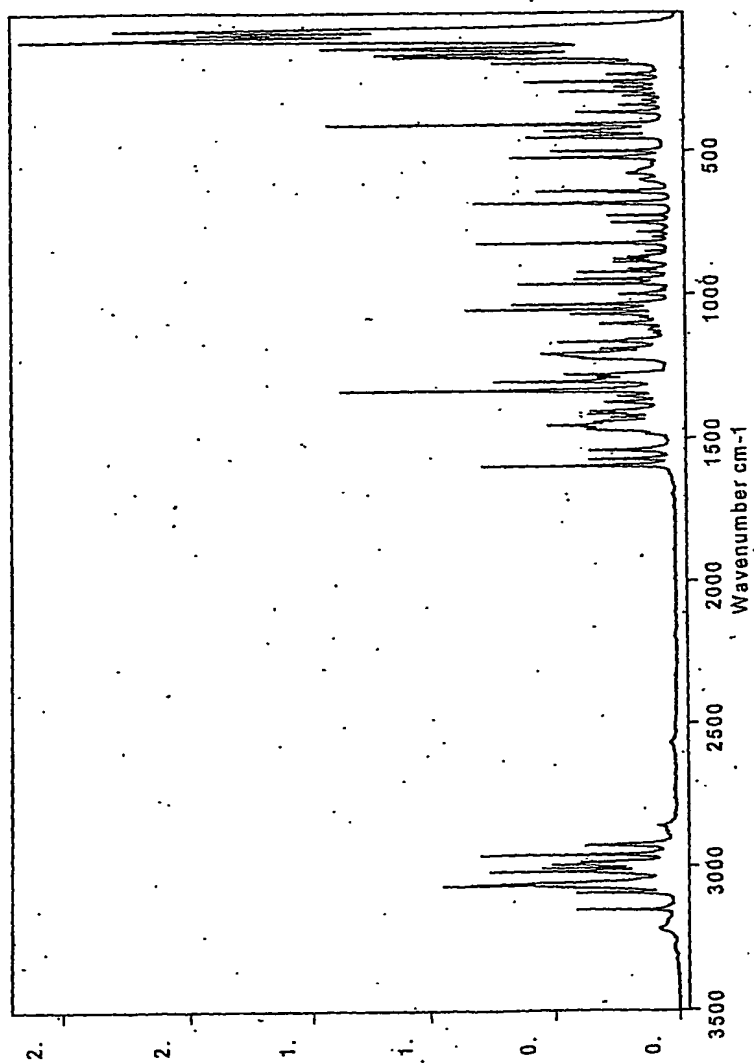




Abbildung 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07473

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/653 C07D249/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 16048 A (BAYER AG (DE)) 30 May 1996 (1996-05-30) cited in the application the whole document -----	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2003

Date of mailing of the international search report

05/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cortés, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/07473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616048	A	30-05-1996	DE 19528046 A1 23-05-1996
			AT 192441 T 15-05-2000
			AT 232853 T 15-03-2003
			AU 697137 B2 24-09-1998
			AU 3982595 A 17-06-1996
			AU 706823 B2 24-06-1999
			AU 4000997 A 29-01-1998
			BG 63600 B1 28-06-2002
			BG 101430 A 28-11-1997
			BG 101970 A 30-04-1998
			BR 9509805 A 30-09-1997
			CA 2317938 A1 30-05-1996
			CN 1164229 A ,B 05-11-1997
			CN 1174193 A ,B 25-02-1998
			CZ 9701455 A3 13-08-1997
			DE 59508286 D1 08-06-2000
			DE 59510561 D1 27-03-2003
			DK 793657 T3 18-09-2000
			DK 957095 T3 10-06-2003
			WO 9616048 A1 30-05-1996
			EP 0793657 A1 10-09-1997
			EP 0957095 A1 17-11-1999
			ES 2146779 T3 16-08-2000
			ES 2189302 T3 01-07-2003
			FI 972130 A 19-05-1997
			FI 973131 A 28-07-1997
			GR 3033774 T3 31-10-2000
			HU 77333 A2 30-03-1998
			HU 216968 B 28-10-1999
			IL 116045 A 22-09-1999
			IL 120869 A 13-08-2000
			JP 10508863 T 02-09-1998
			KR 244525 B1 02-03-2000
			KR 251894 B1 01-05-2000
			NO 972215 A 14-05-1997
			NZ 296107 A 25-03-1998
			NZ 328737 A 24-09-1998
			PL 320215 A1 15-09-1997
			PT 793657 T 31-10-2000
			RU 2158734 C2 10-11-2000
			SK 63897 A3 08-10-1997
			SK 137798 A3 11-06-1999
			TR 960484 A2 21-07-1996
			US 5789430 A 04-08-1998
			US 5859039 A 12-01-1999
			ZA 9509823 A 29-05-1996
			NO 975058 A 14-05-1997

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/07473

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A01N43/653 C07D249/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A01N C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 16048 A (BAYER AG (DE)) 30. Mai 1996 (1996-05-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cortés, J

## INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

 International Patent Number  
 PCT/EP 93/07473

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9616048	A	30-05-1996	DE 19528046 A1 23-05-1996
			AT 192441 T 15-05-2000
			AT 232853 T 15-03-2003
			AU 697137 B2 24-09-1998
			AU 3982595 A 17-06-1996
			AU 706823 B2 24-06-1999
			AU 4000997 A 29-01-1998
			BG 63600 B1 28-06-2002
			BG 101430 A 28-11-1997
			BG 101970 A 30-04-1998
			BR 9509805 A 30-09-1997
			CA 2317938 A1 30-05-1996
			CN 1164229 A ,B 05-11-1997
			CN 1174193 A ,B 25-02-1998
			CZ 9701455 A3 13-08-1997
			DE 59508286 D1 08-06-2000
			DE 59510561 D1 27-03-2003
			DK 793657 T3 18-09-2000
			DK 957095 T3 10-06-2003
			WO 9616048 A1 30-05-1996
			EP 0793657 A1 10-09-1997
			EP 0957095 A1 17-11-1999
			ES 2146779 T3 16-08-2000
			ES 2189302 T3 01-07-2003
			FI 972130 A 19-05-1997
			FI 973131 A 28-07-1997
			GR 3033774 T3 31-10-2000
			HU 77333 A2 30-03-1998
			HU 216968 B 28-10-1999
			IL 116045 A 22-09-1999
			IL 120869 A 13-08-2000
			JP 10508863 T 02-09-1998
			KR 244525 B1 02-03-2000
			KR 251894 B1 01-05-2000
			NO 972215 A 14-05-1997
			NZ 296107 A 25-03-1998
			NZ 328737 A 24-09-1998
			PL 320215 A1 15-09-1997
			PT 793657 T 31-10-2000
			RU 2158734 C2 10-11-2000
			SK 63897 A3 08-10-1997
			SK 137798 A3 11-06-1999
			TR 960484 A2 21-07-1996
			US 5789430 A 04-08-1998
			US 5859039 A 12-01-1999
			ZA 9509823 A 29-05-1996
			NO 975058 A 14-05-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**